

## Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen dünner Silberschichten von Ultrarot bis Ultraviolett.

Von F. Goos in Hamburg.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1936.)

Es wurden nach einem einheitlichen Verfahren eine Reihe von Silberschichten auf Quarzglasunterlagen hergestellt, von 0,8 bis 142  $m\mu$  Dicke. Für diese Schichten wurden für sieben verschiedene Wellenlängen von Ultrarot bis Ultraviolett die Durchlässigkeit und die Reflexion nach der Luft- und nach der Quarzseite zu gemessen, sowie die Masse der Silberschichten ermittelt. Hieraus wurden, soweit wie möglich, die Konstanten des Silbers bestimmt und Betrachtungen über die Struktur der Schichten angestellt.

§ 1. *Vorbemerkung.* Die vorliegende Arbeit verdankt ihr Entstehen dem Wunsche, bei der Herstellung halbdurchlässiger Silberschichten für Interferenzplatten mittels Kathodenzerstäubung die nötigen Unterlagen zu haben, um solche Schichten zu bekommen, die bei möglichst großer Durchlässigkeit auch möglichst große Reflexion zeigen; bei denen also möglichst wenig Licht durch Absorption in der Schicht verloren geht. Nach zahlreichen Vorversuchen, bei denen im monochromatischen Licht verschiedener Wellenlängen von Ultrarot bis Ultraviolett Durchlässigkeit und Reflexion gemessen wurde, wurde schließlich folgendes Arbeitsverfahren bei der Herstellung der Schichten angewandt.

§ 2. *Herstellung der Silberschichten.* Die Schichten wurden auf schwach keilförmigen Platten aus Quarzglas (Näheres siehe § 3) niedergeschlagen. Als Versilberungsraum dienten zwei Glasglocken von zusammen etwa 20 Liter Rauminhalt, die mit ihren plan geschliffenen ringförmigen Grundflächen aufeinandergestellt, mit Ramsay-Fett gedichtet und evakuiert wurden. Dies geschah mit einer Ölvorpumpe und einer Molekularluftpumpe von Leybold. Nachdem hohes Vakuum erreicht war, wurde der Raum abgesperrt, mehrere Stunden gewartet, das Vakuum durch Gasentladung mittels Hochfrequenz nachgeprüft, erneut die letzten Gasreste abgepumpt und schließlich Wasserstoff eingeleitet. Die Versilberung selbst wurde bei strömendem Wasserstoff gemacht. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und diffundierte durch ein glühendes Palladiumrohr in den Versilberungsraum hinein. Die runde Silberkathode hatte einen Durchmesser von 18 cm; das Silber war im Hochvakuum geschmolzen und von Heraeus geliefert. Der Abstand zwischen Silberkathode und zu versilberndem Quarzkeil betrug 4,6 cm; der Druck der Wasserstoff-

atmosphäre war etwa  $\frac{1}{10}$  mm Quecksilber, und wurde immer so einreguliert, daß der Crookesche Dunkelraum etwa bis zur Mitte zwischen Kathode und Quarzkeil reichte. Die Hochspannung wurde einer Hochspannungsmaschine entnommen, der Spannungsabfall zwischen Silberkathode und Anode betrug etwa 1000 Volt, die Stromstärke 40 mA, so daß mit einer Leistung von 40 Watt gearbeitet wurde, bei einer Versilberungszeit von 20 Sekunden für die dünnste und einer Stunde für die dickste Schicht. Selbst nach einer Stunde hatten sich die Glaslocken nicht nennenswert erwärmt.

§ 3. Die Quarzglaskeile. Das Material für das Quarzglas lieferte Heraeus; daraus wurden von J. D. Möller in Wedel 4 Keilplatten hergestellt,

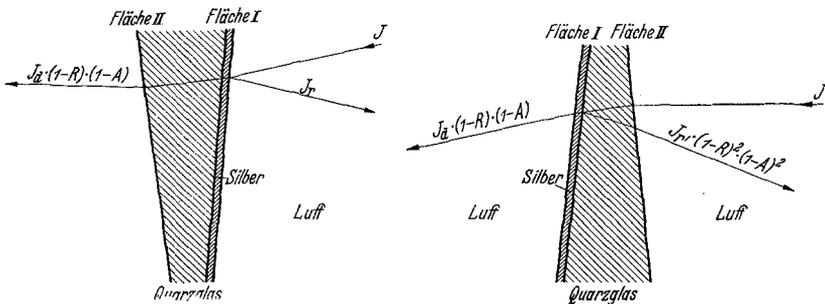


Fig. 1. Versilberter Quarzglaskeil. Lage 1. Fig. 2. Versilberter Quarzglaskeil. Lage 2.

ihre Fläche war  $4 \times 4$  cm<sup>2</sup>, die Dicke 0,70 bis 1,05 mm, so daß der Keilwinkel 30' betrug, was ausreichend war, um bei den optischen Messungen die Mehrfach-Reflexionen zu trennen und die unerwünschten abzufangen. Der jeweils zur Versilberung in die Glaslocken eingebrachte Quarzkeil wurde mit einer Metallkappe abgedeckt, die eine Fläche von 14,73 cm<sup>2</sup> freiließ. Vor und nach der Versilberung wurden die Quarzkeile auf einer Mikrowaage gewogen (siehe § 5). Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit wurden mit einer Spezialapparatur gemessen, die in § 4 näher beschrieben ist. Hier soll zunächst das Prinzipielle der Messung erörtert werden. In Fig. 1 ist der Quarzkeil im Schnitt dargestellt. Fläche I ist versilbert, auf diese fällt von der Luftseite her ein Lichtstrahl von der Intensität  $J$  auf. Es bedeutet  $J_r$ , ausgedrückt in Einheiten von  $J$  den am Silber nach der Luftseite hin reflektierten Anteil; ebenso  $J_a$  den durch das Silber hindurchtretenden Anteil.  $A$  ist der im Quarzglas absorbierte Anteil,  $R$  der an der Grenzfläche Quarz—Luft, also der an der unversilberten Fläche II reflektierte Anteil. Es hat dann der von der versilberten Fläche I reflektierte Lichtstrahl die Intensität  $J_r$ , der aus dem Quarzkeil wieder austretende Licht-

strahl die Intensität  $J_a \cdot (1 - R) \cdot (1 - A)$ ; die Intensitäten  $J$ ;  $J_r$  und  $J_a \cdot (1 - R) \cdot (1 - A)$  werden gemessen. Läßt man umgekehrt durch Drehen des Quarzkeils um  $180^\circ$  das Licht von der unversilberten Fläche II her auffallen (siehe Fig. 2) und nennt  $J_r$  den Anteil, der jetzt von der versilberten Fläche I nach der Quarzseite hin reflektiert wird, so werden in diesem Falle wiederum die auffallende Intensität  $J$  gemessen sowie die reflektierte Intensität  $J_r \cdot (1 - R)^2 \cdot (1 - A)^2$  und die hindurchgehende Intensität, wie bei der ersten Lage nämlich  $J_a \cdot (1 - R) \cdot (1 - A)$ . Da die Größen  $J_a$ ;  $J_r$  und  $J_r$ , ermittelt werden sollen, muß noch der Faktor  $(1 - R) \cdot (1 - A)$  und sein Quadrat bekannt sein. Diese Kenntnis verschafft man sich durch Messungen an dem klaren, d. h. unversilberten Quarzkeil. Aus Fig. 3 ist alles zu ersehen. Es wurden die Intensitäten der beiden reflektierten Strahlen nämlich  $R$  und  $R \cdot (1 - R)^2 \cdot (1 - A)^2$  gemessen; ihr Quotient ergibt sofort  $(1 - R)^2 \cdot (1 - A)^2$ . Die Messungen zeigten, wenn man  $R$  aus den bekannten Brechungsindizes für Quarzglas errechnet, daß die Absorption im Quarzglas, selbst im Ultravioletten gering war.

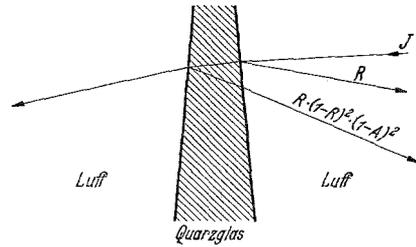


Fig. 3. Quarzglaskeil. Klar.

§ 4. Die Apparatur für die Messung von Reflexion und Durchlässigkeit und die erzielte Meßgenauigkeit. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe, sie brannte an einer Akkumulatorenbatterie, die Intensität der Strahlung war auf 2 bis 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> konstant. Das Licht wurde über einen Quarz-Kondensator durch einen Quarz-Doppel-Monochromator geschickt und so weitgehend spektral gereinigt und von Streulicht gesäubert. Die Lampe sendet im Ultraroten eine Reihe von Strahlungen aus, die bei der geringen Dispersion des Quarzes im Ultraroten nicht getrennt waren, und deren Schwerpunkt bei  $\lambda 1050 \mu$  liegt. Außerdem wurden benutzt die gelbe Doppellinie  $\lambda = 578 \mu$ , die dreifache Linie bei  $\lambda = 435 \mu$ , die dreifache Linie bei  $\lambda 365 \mu$ ; die Doppellinie bei  $\lambda = 313 \mu$ , die dreifache Linie bei  $\lambda = 302 \mu$  und die dreifache Linie bei  $\lambda = 265 \mu$  also im ganzen sieben Linien von Ultrarot bis Ultraviolett reichend.

Das aus dem letzten Spalt  $S_1$  (Fig. 4) des Doppel-Monochromators divergent austretende Licht wurde durch eine Quarzlinse  $L_1$  parallelgemacht, durchlief als Parallelstrahlenbündel von etwa 3 cm Durchmesser eine Weglänge von etwa 50 cm, wurde dann wieder durch eine Quarzlinse  $L_2$  kon-

vergent gemacht und fiel durch einen Spalt  $S_2$  und eine Linse  $L_3$  auf eine Mollsche Thermosäule  $Th$  von 18 Elementen (30 Ohm innerer Widerstand), die auf einer kreisförmigen Fläche von 6 mm Durchmesser angeordnet waren. Die Thermosäule war luftdicht gekapselt. Die kurzbrennweitige Linse  $L_3$  direkt hinter dem Spalt  $S_2$  bildete die Linse  $L_2$  auf die kreisförmige Fläche der Thermosäule ab, wodurch eine günstige Lichtausnutzung erreicht wurde. Zwischen  $L_1$  und  $L_2$  wurde um eine vertikale Achse drehbar der

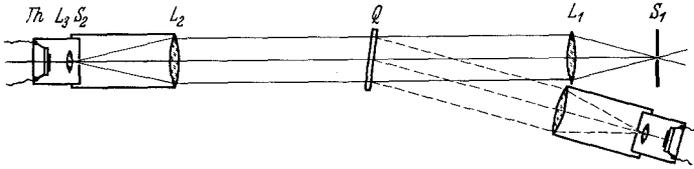


Fig. 4. Strahlengang für Messung von Durchlässigkeit und Reflexion.

versilberte Quarzkeil  $Q$  aufgestellt. Thermosäule und Linse  $L_2$  zusammen konnten geschwenkt und in die gestrichelt gezeichnete Lage gebracht werden für die Reflexionsbeobachtungen. Hierbei war Einfallswinkel und Reflexionswinkel am Quarzkeil  $70^\circ$ , es wurde also praktisch bei senkrechtem Einfall beobachtet. Der Spalt  $S_2$  vor der Thermosäule sorgte für die Ausblendung der Mehrfachreflexionen am Quarzkeil. Die Thermosäule war verbunden mit einem Galvanometer nach Zernike von 10 Ohm innerem Widerstand und einer Schwingungsdauer von 3 Sekunden. Durch eine geeignete Optik in Verbindung mit dem Galvanometerspiegel wurde ein feiner Draht auf einer 3,5 m entfernten Millimeterskale abgebildet, ein Ausschlag von 1 mm bedeutete hier  $4 \cdot 10^{-10}$  Amp. Das Galvanometer war nach Julius an drei Stahldrähten erschütterungsfrei aufgehängt und mit Öldämpfung versehen, so daß der Nullpunkt auf  $\frac{1}{10}$  mm ruhig stand. Die Galvanometerausschläge wurden maximal 120 mm gemacht (durch geeignete Breite der Monochromatorspalte), nachdem durch Sonderversuche mit Hilfe des rotierenden Sektors festgestellt war, daß so Proportionalität von auffallender Energie zu Galvanometerausschlag auf 1 pro Mille gesichert war. Auch der Millimetermaßstab war geprüft, die Lage aller Striche auf  $\frac{1}{10}$  mm richtig befunden. Die Einstellzeit der Thermosäule betrug etwa 15 Sekunden. Nach dieser Zeit war der Endausschlag auf 1 pro Mille erreicht. Eine Meßreihe für eine Silberschicht und für eine Wellenlänge umfaßte bei dreimaliger Nullpunkteinstellung je 11 Einzelmessungen und war so angeordnet, daß kleine zeitliche Änderungen des Nullpunktes möglichst unschädlich gemacht wurden. Aus der inneren Übereinstimmung der Mehrfachmessungen geht hervor, daß die Meß-

genauigkeit 3 bis  $4^0/00$  der einfallenden Intensität beträgt. Bei einzelnen, besonders kleinen Werten der Reflexion und der Durchlässigkeit, wo noch besondere differentielle Messungen ausgeführt wurden, betrug die Meßgenauigkeit wohl sicher 1 bis  $2^0/00$  der einfallenden Intensität. Bei den dünnen Silberschichten ergaben sich bei den Reflexionen nach der Quarzseite zu Werte, die bis Null herunter gingen. Hierbei wurde der Wert Null angesetzt, wenn die Reflexion weniger als  $1^0/00$  (weniger als  $1/10$  mm Ausschlag auf der Skale) war. Dasselbe gilt für die Durchlässigkeit bei den dicken Schichten.

§ 5. *Die Mikrowaage und die Genauigkeit der Wägungen.* Neben den Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen sollte zur Charakterisierung der Dicke der einzelnen Schicht die durch Kathodenzerstäubung aufgebrachte Masse des Silbers ermittelt werden. Zu dem Zwecke sollten Differenzwägungen eines Quarzkeiles vor und nach der Versilberung gegen einen ebensolchen nicht versilberten Quarzkeil als Gegengewicht gemacht werden, wobei kleine Aluminiummassen, hauptsächlich der Reiter der Waage als eigentliches Meßmittel dienten. Es stand hierfür eine Mikrowaage von Dr. Kuhlmann, Hamburg, zur Verfügung, die bei einer Belastung von einigen Gramm — die Quarzkeile wogen 3 g — eine Genauigkeit von etwa  $5 \cdot 10^{-6}$  g erreichen ließ, was aber für den vorliegenden Zweck nicht ausreichend war. Einer größeren Genauigkeit ist eine Grenze gesetzt durch die Nähe des Beobachters, da die von ihm ausgestrahlte Wärme die Waage nicht zur nötigen Ruhe kommen läßt. Die Waage wurde daher für Fernablesung und Fernbedienung aus einem Nachbarraum umgebaut; die Fernbedienung umfaßte Arretierung und Auslösung der Waage, automatische Vertauschung der Quarzplatten auf den Schalen, um nach Gauß Doppelwägungen ausführen können, welches Verfahren bei feinsten Wägungen nicht zu umgehen ist, und schließlich Fernverschiebung des Reiters, mit dem die eigentliche Differenzwägung ausgeführt wurde. Die Fernablesung der Ausschläge der Waage geschah über einen am Waagebalken angebrachten Spiegel mittels Fernrohr und Skale. Die Fernrohrvergrößerung wurde soweit wie möglich getrieben, nämlich soweit wie es der Spiegel am Waagebalken beugungstheoretisch erlaubte. Da der Spiegeldurchmesser 17 mm war, so war eine Skale von etwa  $1/3$  mm Strichabstand bei einem Abstand Spiegel—Skale von 3,8 m bei einer 70fachen Fernrohrvergrößerung noch eben gut definiert sichtbar. Wenn mit dieser Ablesevorrichtung der Ausschlag der Waage bei Mehrbelastung einer Schale mit  $10^{-6}$  g ein Skalenteil betragen sollte, was für den vorliegenden Zweck wünschenswert war, so konnte dies bei der hohen optischen Vergrößerung schon erreicht werden bei einer relativ

geringen Empfindlichkeit der Waage selbst, wo also der Schwerpunkt des Waagebalkens relativ weit unter dem Unterstützungspunkt liegt. Dies ist aber außerordentlich vorteilhaft, nicht nur in bezug auf die Schwingungsdauer, die hier für eine halbe Schwingung 7,4 Sekunden betrug, sondern besonders auch für das ganze stabile Verhalten der Waage selbst. Die kleinen Aluminiummassen und der Reiter waren an ein von der Reichsanstalt geeichtes Normal angeschlossen. Der Reiterbalken war auf äquidistante Lage der Kerben geprüft. Mit der so hergerichteten Waage konnte mittels Doppelwägung nach Gauß, wobei meist eine siebenmalige Vertauschung stattfand, die Masse der Silberschichten mit aller Sicherheit auf  $10^{-6}$  g ermittelt werden. Da die dünnste Schicht, die hier zur Untersuchung kam  $12 \cdot 10^{-6}$  g wog, so war dieser Wert noch auf 8% gesichert.

§ 6. *Die Resultate.* Mit den hier beschriebenen Apparaten wurden nun 14 verschiedene Silberschichten, die nach der in § 2 geschilderten Methode hergestellt waren, auf Durchlässigkeit, Reflexionsvermögen und Masse des Silbers untersucht. In der Durchsicht waren die dickeren Schichten bis herunter zu etwa 7 m $\mu$  rein blau, bei 5 m $\mu$  bläulich-rosa, bei 2,5 m $\mu$  grau-rosa, bei 1,5 m $\mu$  gelblich-rosa und bei der dünnsten Schicht von 0,8 m $\mu$  schwach gelblich. Die Messungen sind in den folgenden 14 Tabellen gegeben.

Tabelle 1. Versilberung Nr. 57.  
 $m = 12,6 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 0,81$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	96,0%	3,4 %	3,3 %	0,76
578	88,5	5,7	2,8	5,7
435	79,4	6,8	0,8	10,7
365	88,5	4,9	2,2	3,8
313	92,3	4,5	3,0	1,61
302	92,0	4,5	2,8	1,68
265	88,8	5,7	2,6	2,5

Tabelle 2. Versilberung Nr. 55.  
 $m = 23,7 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 1,53$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	95,1%	3,9 %	3,2 %	1,03
578	71,3	9,4	1,0	11,6
435	72,5	8,7	0,4	8,4
365	85,7	5,7	1,8	2,8
313	90,4	4,8	2,4	1,30
302	88,8	5,3	2,3	1,59
265	83,4	6,5	1,8	2,4

Tabelle 3. Versilberung Nr. 54.  
 $m = 38,9 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 2,51$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	88,0%	6,2%	3,8 %	3,1
578	55,2	14,5	1,3	14,4
435	68,1	10,3	0,8	6,3
365	81,7	6,8	1,5	2,4
313	88,3	5,2	2,2	1,10
302	85,6	5,8	1,8	1,40
265	77,0	8,1	0,5	2,45

Tabelle 4. Versilberung Nr. 53.  
 $m = 55,9 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 3,60$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	76,1%	10,1%	4,5 %	5,9
578	43,8	19,7	3,8	15,3
435	64,7	12,2	2,1	4,9
365	78,5	7,8	1,9	2,00
313	86,0	5,4	1,8	0,98
302	82,1	6,5	1,3	1,34
265	71,6	9,5	0,5	2,27

Tabelle 5. Versilberung Nr. 52.  
 $m = 81,0 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 5,22$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	63,6%	16,0%	7,4%	7,3
578	30,2	28,6	11,8	16,3
435	58,9	16,8	6,1	3,9
365	75,2	9,3	3,1	1,58
313	83,7	6,0	1,3	0,85
302	77,5	7,6	0,7	1,29
265	64,6	12,0	0	2,22

Tabelle 6. Versilberung Nr. 50.  
 $m = 130 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 8,4$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	34,8%	29,1%	13,8%	14,6
578	19,5	41,5	24,3	15,8
435	52,5	24,3	14,2	2,6
365	70,0	12,8	6,0	1,17
313	79,2	6,6	0,7	0,74
302	68,7	9,8	0,2	1,23
265	52,3	15,0	1,0	2,4

Tabelle 7. Versilberung Nr. 49.  
 $m = 186 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 12,0$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	18,8%	40,0%	22,3%	21,9
578	19,5	49,0	34,9	9,0
435	48,5	31,3	22,5	1,72
365	65,5	16,5	10,7	0,85
313	74,7	7,6	0,2	0,69
302	61,2	11,8	0,45	1,17
265	43,5	19,2	3,8	2,1

Tabelle 8. Versilberung Nr. 46.  
 $m = 272 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 17,5$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	11,2%	58,2%	45,3%	18,5
578	21,2	58,4	49,0	3,7
435	42,2	41,1	34,0	1,11
365	59,5	23,2	18,0	0,60
313	68,3	8,7	0	0,65
302	50,5	15,0	1,9	1,26
265	32,0	23,4	7,9	2,2

Tabelle 9. Versilberung Nr. 47.  
 $m = 340 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 21,9$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	7,3%	78,5%	72,8%	10,5
578	19,1	68,8	63,5	1,92
435	36,8	51,5	46,2	0,75
365	54,7	30,0	25,5	0,46
313	63,7	9,5	0,2	0,62
302	43,6	16,9	3,9	1,27
265	25,6	26,4	12,5	2,1

Tabelle 10. Versilberung Nr. 45.  
 $m = 456 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 29,4$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	3,3%	93,8%	93,4%	10,5 1,92 0,75 0,46 0,62 1,27 2,1 Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109
578	11,5	83,5	81,9	
435	25,3	67,2	64,8	
365	44,3	41,5	38,8	
313	56,3	10,2	1,1	
302	34,5	18,7	7,3	
265	17,2	28,6	17,6	

Tabelle 11. Versilberung Nr. 48.  
 $m = 707 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 45,6$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	0,6%	96,5%	96,8%	10,5 1,92 0,75 0,46 0,62 1,27 2,1 Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109
578	2,8	93,0	93,0	
435	7,9	85,7	85,7	
365	21,8	62,7	63,9	
313	42,3	9,1	4,1	
302	20,0	16,9	10,7	
265	6,5	25,6	19,8	

Tabelle 12. Versilberung Nr. 51.  
 $m = 1080 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 69,6$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	0,1%	97,0%	96,2%	10,5 1,92 0,75 0,46 0,62 1,27 2,1 Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109
578	0,4	95,6	95,4	
435	1,4	92,8	92,5	
365	6,2	70,8	79,8	
313	26,4	5,4	6,0	
302	8,4	12,3	8,1	
265	1,2	22,8	17,8	

Tabelle 13. Versilberung Nr. 56.  
 $m = 1711 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 110,3$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	0 %	96,8%	97,8%	} Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109
578	0	95,0	95,5	
435	0	92,3	93,1	
365	0,7	62,9	84,7	
313	11,4	4,2	3,2	
302	2,1	12,1	6,7	
265	0	20,5	16,9	

Tabelle 14. Versilberung Nr. 44.  
 $m = 2200 \cdot 10^{-6}$  g.  $D = 142$  m $\mu$ .

$\lambda$	$J_d$	$J_r$	$J_{r'}$	$n \cdot k$
1050 m $\mu$	0 %	97,3%	98,0%	} Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109
578	0	96,8	96,9	
435	0	91,8	95,4	
365	0	58,0	88,4	
313	6,7	5,1	2,9	
302	0,6	12,0	7,5	
265	0	20,4	18,4	

Es bedeutet:

$m$  die auf der Fläche von 14,73 cm<sup>2</sup> niedergeschlagene Masse des Silbers in Mikrogramm;

$D$  die sogenannte Dicke der Schicht, wie sie sich aus der normalen Dichte des Silbers von 10,5 g/cm<sup>-3</sup> errechnet (weiteres hierüber siehe § 7);

Spalte 1 gibt die sieben verschiedenen Wellenlängen in m $\mu$  (siehe § 4);

Spalte 2 enthält die durchgelassene Intensität  $J_d$  in Prozent der auffallenden Intensität (siehe § 4);

Spalte 3 die nach der Luftseite reflektierte Intensität  $J_r$  in Prozent der auffallenden Intensität (siehe § 4);

Spalte 4 die nach der Quarzseite reflektierte Intensität  $J_{r'}$  in Prozent der auffallenden Intensität (siehe § 4);

Spalte 5 wird in § 7 näher erklärt werden.

Die Werte  $J_d$ ,  $J_r$  und  $J_{r'}$  sind für jede der sieben Wellenlängen getrennt als Funktion der Schichtdicke in den Fig. 5 bis 11 graphisch dargestellt.

Abszisse ist die Dicke der Schicht  $D$ , Ordinate Prozente der auffallenden Intensität. Die  $J_{r'}$ -Kurven sind gestrichelt gezeichnet.

Besonders hinzuweisen ist auf das Verhalten der Durchlässigkeit für  $\lambda = 578$  m $\mu$ . Für diese Wellenlänge wird die Durchlässigkeit für eine Schicht von 14 bis 18 m $\mu$  mit wachsender Dicke nicht geringer, sondern etwas größer. Für die Wellenlänge  $\lambda = 365$  m $\mu$  zeigt sich besonders auffällig, daß von Dicken größer als 40 m $\mu$  ab die Reflexion nach der Luftseite hin unter die Reflexionswerte nach der Quarzseite hin sinkt, und ab 70 m $\mu$  mit wachsender Dicke absolut merklich abnimmt. Hierauf wird in § 7 noch näher einzugehen sein.

Für eine Schicht von der Dicke Null errechnen sich aus den Brechungsindizes  $n_3$  für Quarzglas folgende Werte für  $R = J_r = J_{r'}$  und  $J_d = 1 - R$ , die in Tabelle 15 in Prozenten der einfallenden Intensität gegeben sind.

Tabelle 15.

$\lambda$	$n_3$	$R$	$1 - R$	$\lambda$	$n_3$	$R$	$1 - R$
1050 m $\mu$	1,45	3,4 %	96,6 %	313 m $\mu$	1,48	3,7 %	96,3 %
578	1,46	3,5	96,5	302	1,49	3,9	96,1
435	1,47	3,6	96,4	265	1,50	4,0	96,0
365	1,47	3,6	96,4				

§ 7. Die Konstanten des Silbers und die Struktur der Silberschicht. Das vorliegende Zahlenmaterial soll nun benutzt werden, um etwas über die

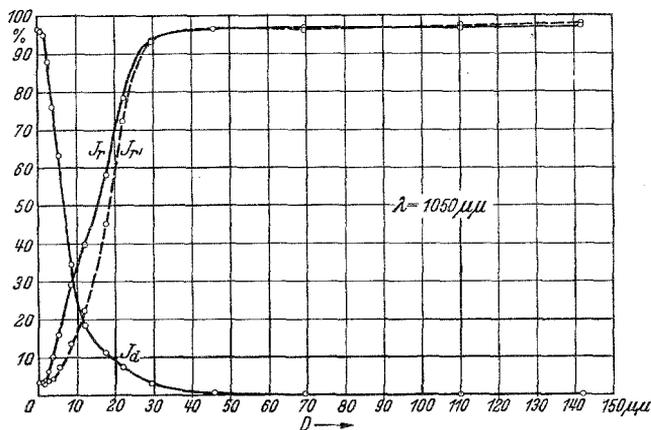


Fig. 5.

Konstanten des Silbers, nämlich den Brechungsindex  $n$  und den Absorptionskoeffizienten  $k$  auszusagen.  $k$  ist definiert durch

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{4\pi k \cdot D}{\lambda}},$$

wo  $i_0$  und  $i$  die Intensitäten vor und nach Passieren der Schicht von der Dicke  $D$  sind.  $k$  ist also, ebenso wie  $n$  eine reine Zahl. Das Problem der Durchlässigkeit und der Reflexion bei homogen absorbierenden Schichten auf durchsichtiger Unterlage als Funktion von Wellenlänge und Schichtdicke und abhängig von den Größen  $n$  und  $k$ , diese ebenfalls wieder abhängig von Wellenlänge und Schichtdicke, ist bereits von Drude<sup>1)</sup> behandelt worden. Die Formeln sind kürzlich von Murmann<sup>2)</sup> neu entwickelt und in geschlossene Ausdrücke für  $J_a J_r$  und  $J_r'$  gebracht worden. Die sehr komplizierten Ausdrücke haben aber die Eigenschaften, daß sich die Konstanten  $n$  und  $k$  aus ihnen nicht explizit ausdrücken lassen. Murmann löst

<sup>1)</sup> D. Drude, Ann. d. Phys. 51, 77, 1894. — <sup>2)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. 80, 161, 1932.

das Problem auf graphischem Wege durch sich schneidende Kurvenscharen. Das Verfahren ist aber derartig zeitraubend und daher ohne Hilfskräfte kaum durchführbar, daß man sich scheut, es ohne Not in Angriff zu nehmen.

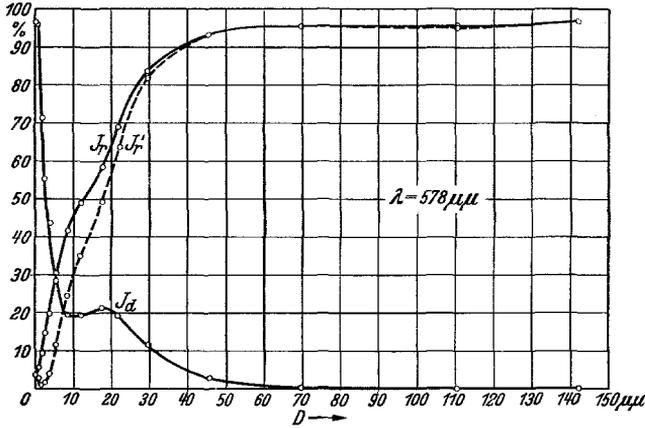


Fig. 6.

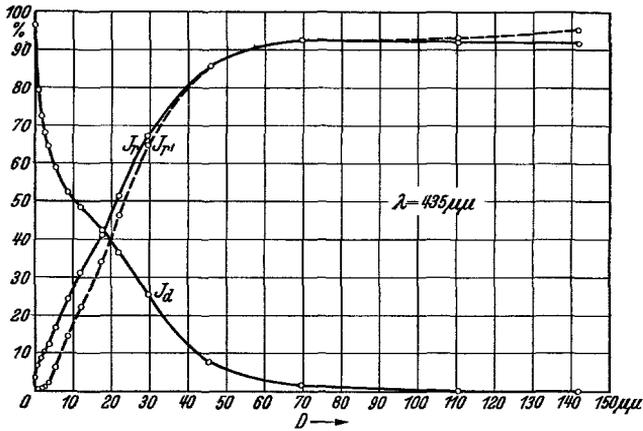


Fig. 7.

Es gibt sogar eine Reihe von Gründen, die direkt dazu raten, von diesem Verfahren abzusehen. Wie nämlich die Murmannsche Untersuchung, die sich auf den sichtbaren und ultraroten Spektralbereich beschränkt, zeigt, ändern sich die Konstanten  $n$  und  $k$  mit abnehmender Dicke der Silberschicht nicht allzu stark bis zu einer Dicke von etwa  $15 \mu$ . Von hier ab steigt mit noch weiter abnehmender Dicke  $n$  stark an, während  $k$  schwach absinkt; und Murmann gibt die Werte bis etwa  $8 \mu$  im sichtbaren bzw.

12  $\mu$  im Ultrarot, dann brechen seine  $n$ - und  $k$ -Werte ab. Das hat seinen Grund darin, daß von hier ab die Kurvenscharen sich unter so flachem Winkel schneiden, daß aus ihnen infolge der Meßfehlerbreite der beobachteten

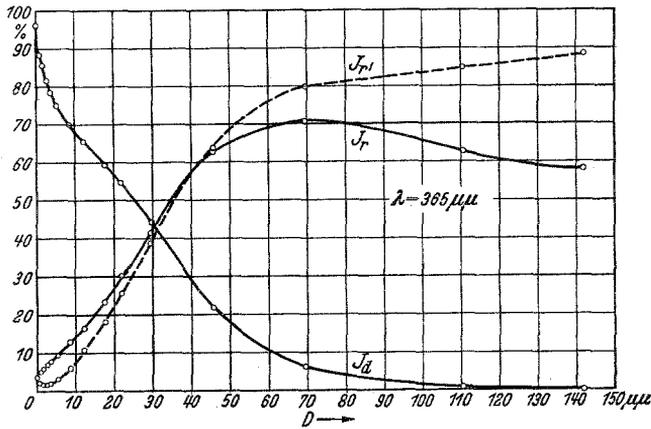


Fig. 8.

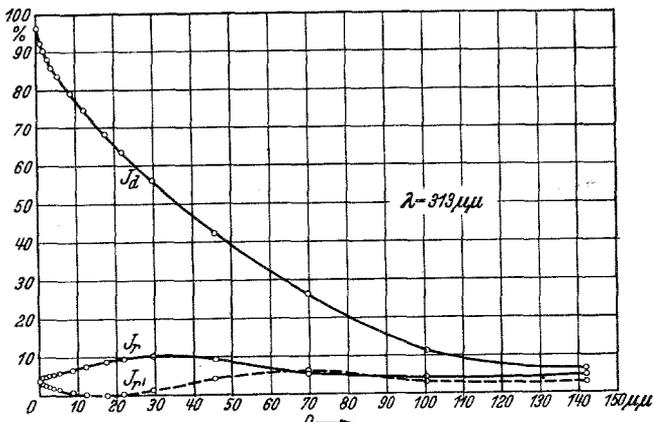


Fig. 9.

Werte kein sicherer Wert für  $n$  und  $k$  angegeben werden kann. Es zeigt sich aber, daß für diejenigen Wertepaare, die man wählen könnte, das Produkt  $n \cdot k$  recht konstant ist und daher nur  $n \cdot k$  ermittelt werden kann. Diese Tatsache und der innere Grund dafür ist sehr ausführlich von Wolter<sup>1)</sup> untersucht worden in einer Arbeit, auf die weiter unten noch näher eingegangen werden soll. Weitere Gründe, warum es sich nicht lohnt, das

<sup>1)</sup> H. Wolter, Staatsexamensarbeit Kiel 1934.

Murmansche Kurvenverfahren anzuwenden, sind folgende: Die Drude-Murmanschen Gleichungen, die auf den Maxwell'schen Gleichungen beruhen, setzen nämlich voraus, daß die Schichten homogen aufgebaut sind. Nun sind aber bei den wirklich hergestellten Schichten, die äußersten

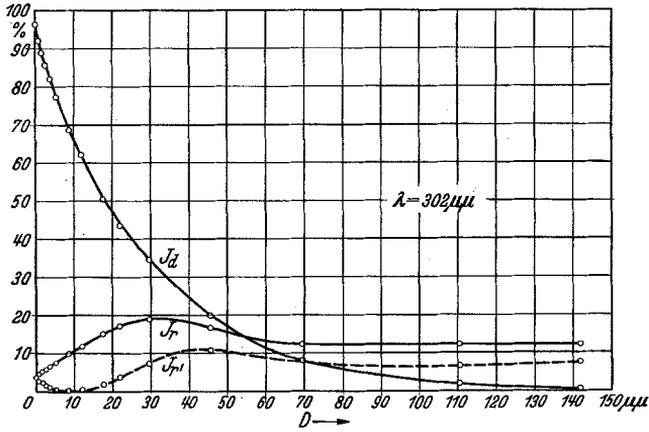


Fig. 10.

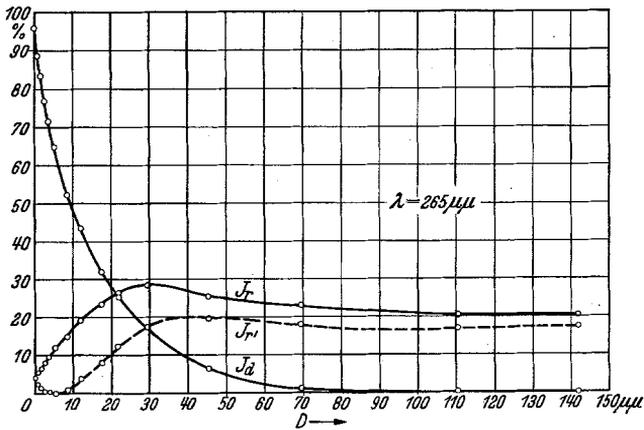


Fig. 11.

Oberflächenschichten, die eine, die an Quarz grenzt, die andere, die an Luft grenzt, sicher anders aufgebaut, wie die mittleren Partien. Der Aufbau der Schicht wird auch immer abhängig von der Herstellungsgeschichte der Schicht selbst sein. Die hier hergestellten und untersuchten Schichten wurden unter dem Mikroskop in Dunkelfeldbeleuchtung betrachtet. Be-

sonders die sehr dünnen Schichten sahen eigenartig granuliert aus, als wenn unzählige Beugungsscheibchen kleinster ultramikroskopischer Teilchen sich überdeckten, so daß man an einen kolloidalen Zustand des Silbers denken könnte, wie es auch z. B. Falkenhagen<sup>1)</sup> tut, der darauf seine bekannte Theorie aufbaut. Daß aber die strengen Gleichungen für  $J_d$ ,  $J_r$  und  $J_{r'}$  jedenfalls in bestimmten Dickenbereichen nicht befriedigt werden können, ersieht man aus den beobachteten Kurvenscharen selbst (besonders Fig. 8). Es wurde schon darauf hingewiesen, daß besonders drastisch für  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$  bei einer Dicke von etwa  $40 \text{ m}\mu$  die Kurven für  $J_r$  und  $J_{r'}$  sich schneiden und daß von  $70 \text{ m}\mu$  Dicke an die Werte für  $J_r$  sogar wieder abnehmen. Dies Verhalten steht aber im Widerspruch mit den Murmannschen Gleichungen. Es scheint, als ob ein solches Verhalten nur erklärt werden kann, wenn man für die Reflexion nach der Luftseite und die nach der Quarzseite hin verschiedene, und zwar stark verschiedene Wertepaare für  $n$  und  $k$ , ansetzen würde; jedenfalls ein Zeichen dafür, daß die beiden Grenzschichten unter sich schon ganz verschieden aufgebaut sind.

Was nun die Schichtdicke anbetrifft, die zur Ermittlung von  $n$  und  $k$  bekannt sein muß, so wird dieselbe meist aus Wägungen bestimmt, aber man wird wohl kaum die so aus der Masse pro Flächeneinheit unter Annahme der normalen Dichte des Silbers berechnete Dicke als „wirksame“ Dicke ansetzen dürfen. Wenn das weiter unten aus Mangel an besserem dennoch geschehen wird, um unter Umgehung des strengen, weil zwecklosen Murmannschen Kurvenverfahrens Aussagen über die Konstanten des Silbers zu machen, so hängt das mit den Untersuchungen zusammen, die Wolter in der oben angeführten Arbeit über diesen Gegenstand gemacht hat.

Wolter entwickelt besonders für die dünnen Schichten Näherungsgleichungen. Er kommt dabei neben vielen anderen hier nicht erwähnten Dingen zu folgenden Resultaten:

Zwischen den Größen  $J_d$ ,  $J_r$  und  $J_{r'}$  besteht in sehr guter Näherung, die innerhalb der Meßgenauigkeit liegt und die praktisch für alle Schichtdicken gilt, die Beziehung:

$$J_r = \frac{1}{n_3} [n_3 \cdot J_{r'} + (n_3 - n_1) \cdot (1 - J_d)], \quad (\text{a})$$

$n_3$  ist der Brechungsindex vom Quarzglas;  $n_1$  der der Luft. Die Gleichung bedeutet, daß die drei Größen  $J_d$ ,  $J_r$  und  $J_{r'}$  nicht voneinander unabhängig sind (vielleicht mit Ausnahme der dickeren Schichten im Ultraviolett).

---

<sup>1)</sup> H. Falkenhagen, Handb. d. phys. Optik, herausgeg. v. E. Gehrcke, Bd. I, S. 795, 1927.

Es zeigt sich insbesondere, daß die Verschiedenheit von  $J_r$  und  $J_{r'}$  nicht so sehr eine Eigenschaft der Silberschicht widerspiegelt, als vielmehr in der Hauptsache nur von der Verschiedenheit der Brechungsindizes von Quarzglas und Luft herrührt. Es folgt hieraus, daß es nicht möglich ist, aus den drei Gleichungen für  $J_a$ ,  $J_r$  und  $J_{r'}$  außer den Größen  $n$  und  $k$  auch noch eine dritte Größe, nämlich die Schichtdicke  $D$ , zu bestimmen. Diese muß vielmehr immer für sich auf direktem Weg gemessen werden.

Weiter findet Wolter, daß unterhalb einer gewissen Schichtdicke die Beziehung gilt:

$$J_r = \left(1 - \sqrt{\frac{n_1}{n_3} \cdot J_a}\right)^2. \quad (b)$$

Prüft man diese Beziehung an den in den Fig. 5 bis 11 gegebenen Kurven, so findet man, daß sie etwa bis zu folgenden Schichtdicken Gültigkeit hat,

Tabelle 16.

$\lambda$	Gültig bis $D =$	$\lambda$	Gültig bis $D =$	$\lambda$	Gültig bis $D =$
1050 m $\mu$	15 m $\mu$	365 m $\mu$	3,5 m $\mu$	302 m $\mu$	9 m $\mu$
578	8	313	9	265	3,5
435	4				

d. h. unterhalb dieser Schichtdicke sind  $J_a$  und  $J_r$  nicht mehr voneinander unabhängig. Hieraus folgt, daß es in diesem Gebiet der dünnsten Schichten selbst nach dem strengen Murmannschen Verfahren nicht mehr möglich ist, aus  $J_r$  und  $J_a$  die Werte von  $n$  und  $k$  getrennt zu ermitteln, sondern nur noch ihr Produkt  $n \cdot k$ , wie oben schon erwähnt worden ist. Das geht auch aus den Näherungsgleichungen von Wolter für dünne Schichten hervor, von denen die drei folgenden einen besonders großen Gültigkeitsbereich haben, sie lauten:

$$n \cdot k \cdot \gamma = \frac{n_1 \cdot n_3}{n_3 - n_1} \cdot \frac{J_r - J_{r'}}{J_a}, \quad (c)$$

$$n \cdot k \cdot \gamma = n_3 \cdot \frac{1 - J_a - J_r}{J_a}, \quad (d)$$

$$n \cdot k \cdot \gamma = n_1 \cdot \frac{1 - J_a - J_{r'}}{J_a}. \quad (e)$$

Hier ist  $\gamma = 4\pi \frac{D}{\lambda}$ , bedeutet also die Schichtdicke in Einheiten der Wellenlängen, multipliziert mit  $4\pi$ . In Gleichung (d) und (e) bedeutet  $1 - J_a - J_r$  bzw.  $1 - J_a - J_{r'}$  die in der Schicht absorbierte Energie, wenn das Licht

aus dem Medium  $n_1$  (Luft) bzw. wenn es aus dem Medium  $n_3$  (Quarzglas) einfällt. Alle drei Gleichungen geben also bei bekanntem  $\gamma$  das Produkt  $n \cdot k$ . Daß man  $n$  und  $k$  für die dünnsten Schichten nicht getrennt erlangen kann, ist bereits mehrfach gesagt; es ist aber bisher auch für größere Dicken nicht gelungen, für die zweite charakteristische Kombination, nämlich  $n^2 - k^2$ , Näherungsgleichungen zu finden, um mit ihrer Kenntnis  $n$  und  $k$  trennen zu können.

Mit Hilfe der drei Gleichungen (c), (d) und (e) sind nun aus den in den Tabellen 1 bis 14 mitgeteilten Werten für  $J_a$ ,  $J_r$  und  $J_r'$  die jeweils drei Werte für  $n \cdot k$  berechnet. Ihr Mittelwert ist in Spalte 5 der Tabellen 1 bis 14 angegeben. Als Schichtdicke ist dabei, wie schon gesagt, immer der

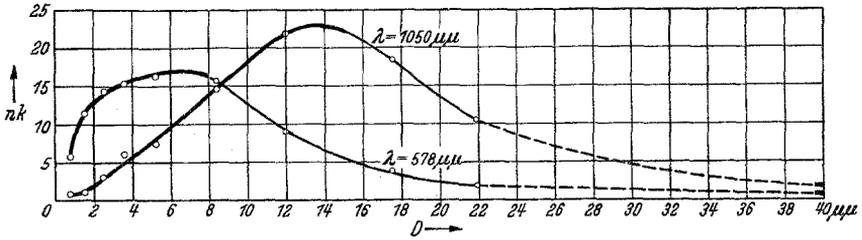


Fig. 12.

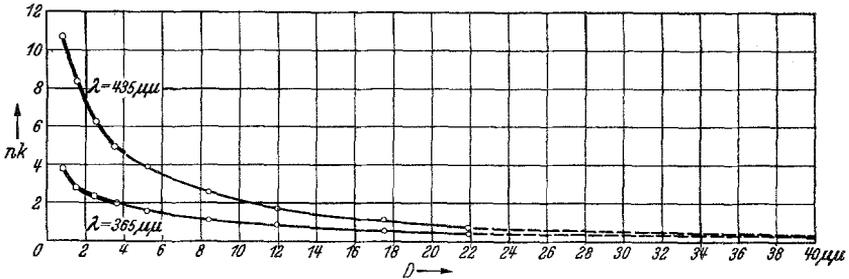


Fig. 13.

aus der Masse der Flächeneinheit mit der normalen Dichte des Silbers ermittelte Wert genommen worden. Bei dem einfachen Bau der Gleichungen sieht man sofort, daß, falls dieser etwa durch lockeren Aufbau der Schicht um  $p\%$  geringer anzusetzen wäre, somit die Schichtdicke  $p\%$  größer würde, daß dadurch alle Werte  $n \cdot k$  um  $p\%$  kleiner werden.

Die  $n \cdot k$ -Werte sind in Fig. 12 für die Wellenlängen 1050 und 578  $\mu\mu$ , in Fig. 13 für die Wellenlängen 435 und 365  $\mu\mu$  und in Fig. 14 für die Wellenlängen 313, 302 und 265  $\mu\mu$  graphisch dargestellt.

Als Abszisse ist die Schichtdicke  $D$  aufgetragen, als Ordinate (jeweils in verschiedenen Maßstäben) das Produkt  $n \cdot k$ . In dem Gebiet, wo  $n$  und  $k$  nicht getrennt angebar sind, sind die Kurven besonders dick ausgezogen. Von  $20 \text{ m}\mu$  ab sind sie, da hier  $n \cdot k$ -Werte nicht ermittelt sind, gestrichelt gezeichnet. Sie enden bei  $40 \text{ m}\mu$ , wo die Werte für unendlich dicke Schichten

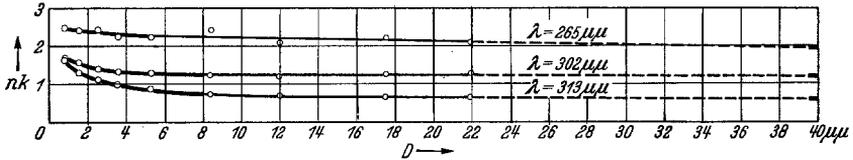


Fig. 14.

praktisch erreicht sind, in kurzen dicken Strichen; diese bedeuten für die betreffende Wellenlänge die Werte  $n \cdot k$  für eine unendlich dicke Schicht; sie sind entnommen aus Angaben im Landolt-Börnstein und sind für die hier benutzten Wellenlängen interpoliert. Tabelle 17 gibt darüber nähere Auskunft.

Tabelle 17.

$\lambda$	Für $\infty$ dicke Schicht			
	$n$	$k$	$n \cdot k$	$J_r^{\text{ber}}$
1050 $\text{m}\mu$	0,25	7,0	1,75	98 %
578	0,172	3,34	0,57	95
435	0,16	2,25	0,36	90
365	0,20	1,52	0,30	70
313	1,32	0,47	0,62	5,7
302	1,54	0,78	1,20	12,7
265	1,51	1,29	1,95	24,2

Hier bedeutet  $J_r^{\text{ber}}$  das Reflexionsvermögen massiven Silbers an der Grenzfläche Silber—Luft in Prozent von  $J$  berechnet aus der bekannten Näherungsformel für unendlich dicke Schichten mit den  $n$ - und  $k$ -Werten für massives Silber.

Die für die hier untersuchte dickste Schicht von  $142 \text{ m}\mu$  gemessenen Werte für  $J_r$  liegen teils etwas über teils unter den Werten für massives Silber; für die Wellenlänge  $365 \text{ m}\mu$  ist  $J_r = 58,5\%$  und  $J_{r'} = 89,0\%$  gemessen worden, während für massives Silber  $J_r^{\text{ber}} = 79\%$  ist. Die sehr hohe beobachtete Reflexion nach der Quarzseite zu und die geringe nach der Luftseite zu, ist, wie schon mehrfach erwähnt, nur durch verschiedenartigen Aufbau der Grenzschicht Silber—Quarz und Silber—Luft zu deuten. Die Fig. 12, 13 und 14 zeigen nun folgendes:

1. Für  $\lambda = 1050 \text{ m}\mu$  und  $\lambda = 578 \text{ m}\mu$  hat  $n \cdot k$  ein Maximum bei 13 bzw. 6  $\text{m}\mu$  Schichtdicke, für die anderen Wellenlängen ist kein solches Maximum vorhanden.

2. Je mehr man nach Violett kommt, umso weniger ändert sich  $n \cdot k$  mit der Schichtdicke, es werden also hier auch vermutlich  $n$  und  $k$ , jedes für sich, sich wenig ändern.

3. Für alle Wellenlängen gehen die  $n \cdot k$ -Werte für Schichtdicken größer als 20  $\text{m}\mu$  zwanglos in die für massives Silber über.

4. Das schon mehrfach erwähnte besonders merkwürdige Verhalten von  $J_r$  und  $J_{r'}$  für die Wellenlänge  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$  im Gebiet für Schichtdicken größer als 40  $\text{m}\mu$  kann sich hier natürlich nicht widerspiegeln, da in diesem Gebiet keine  $n \cdot k$ -Werte ermittelt sind, und auch keine einheitlichen Werte ermittelt werden können.

Aus den Murmannschen Messungen folgt ferner, daß, wenn man von dickeren zu dünneren Schichten übergeht, der Anstieg von  $n \cdot k$  in der Hauptsache herrührt von einem Anstieg des Brechungsindex  $n$ , während der Absorptionskoeffizient  $k$  bemerkenswert konstant bleibt und gleich dem für massives Silber ist. Unter der Annahme, daß dies im Ultraviolettgebiet, das Murmann nicht untersucht hat, ebenso ist, läßt sich nun folgende Schlußbemerkung machen:

In dem Gebiet, in dem  $n$  und  $k$  getrennt angebbar sind, sind unter der Annahme, daß  $k$  konstant und gleich dem  $k$ -Wert für massives Silber ist, die Werte für den Brechungsindex  $n$  ohne weiteres aus den Kurven in den Fig. 12 bis 14 zu entnehmen, indem man die hier gegebenen  $n \cdot k$ -Werte durch die  $k$ -Werte für massives Silber (siehe Tabelle 17) dividiert.

Somit sind jedenfalls in groben Zügen die Konstanten des Silbers, soweit es mit dem hier beschriebenen Verfahren möglich ist, von den dünnsten bis zu den dicksten Schichten ermittelt.

Zuletzt sei noch eine Bemerkung über die hier untersuchten Schichten gemacht, ob dieselben bei ihrer speziellen Herstellungsweise Einzelindividuen sind oder ob sie als typische Vertreter von Schichten gelten können, wie sie in großer Zahl immer wieder nach den verschiedensten Methoden hergestellt und beschrieben werden. Letzteres scheint nun im hohen Maße der Fall zu sein. Die Murmannschen Werte z. B., die sich auf Schichten beziehen, die im Hochvakuum durch Verdampfen hergestellt waren, zeigen jedenfalls einen sehr ähnlichen Verlauf mit den hier durch Kathodenzerstäubung hergestellten. Besonders bemerkenswert ist auch, daß die hier behandelten Schichten für gelbes Licht ( $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ ) schon bei einer Schichtdicke von 40  $\text{m}\mu$  ein Reflexionsvermögen von 90% haben, bei der sehr

hohen Durchlässigkeit von 5 %; das Reflexionsvermögen steigt dann mit der Schichtdicke noch auf 97 % an, d. h. zu einem höheren Wert, wie er an massivem Silber meist gefunden wird; sicher wohl ein Zeichen für die Reinheit der Schichten. Im Ultraroten ist schon bei 30 m $\mu$  Dicke das Reflexionsvermögen fast 94 %, die Durchlässigkeit 3,3 %; also erstaunlich hoch; das Reflexionsvermögen wächst weiter an bis über 97 %.

Selbstverständlich ist es auch möglich, durch besonderes Herstellungsverfahren Schichten ganz anderer Eigenschaften zu bekommen. So zeigen z. B. Schichten, die mittels Kathodenzerstäubung bei sehr geringer Stromstärke, nämlich 7 mA, bei 650 Volt Spannungsdifferenz, also bei 4,5 Watt Leistung gemacht wurden, entsprechend ihrem Reflexionsvermögen eine außerordentlich geringe Durchlässigkeit; die Schichten sahen in der Durchsicht nicht blau sondern schmutzig rosa aus. Solche Schichten haben aber wenigstens vom praktischen Standpunkt, z. B. um sie zur Interferenz-erzeugung zu benutzen, wenig Interesse, vielmehr wird man für diese Zwecke Schichten suchen und sie als gut bezeichnen, wenn sie bei gegebenen Reflexionsvermögen möglichst hohe Durchlässigkeit zeigen, wie das bei den hier behandelten Schichten der Fall ist.

*Hamburg*, Februar 1936, Physikalisches Institut der Universität.

---